Ueber

NITROSONAPHTOL

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Facultät

der Universität Strassburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

FRIEDRICH FUCHS

aus Meiningen

Juli 1875

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von Johann Heinrich Eduard Heitz

Schlauchgasse, 5

1876

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552708_0132

Ueber

NITROSONAPHTOL

Auffallend mag es erscheinen, dass den Chemikern bis jetzt die Existenz eines so wohl charakterisirten und für das Studium der Naphtolderivate in vielen Beziehungen so wichtigen Körpers wie das Nitrosonaphtol entgangen ist. Es kann diese Erscheinung bei der mannigfachen Anwendung, welche die salpetrige Säure in der organischen Chemie schon erfahren, in dem Umstande eine Erklärung finden, dass bei dem Phenol durch salpetrige Säure die Bildung eines Nitrosophenols nicht beobachtet und auf Grund dieser Erfahrung ein gleiches Verhalten für das Naphtol stillschweigend vorausgesetzt worden ist.

Diese Ansicht hatte Geltung, bis Herr Professor Dr. Bæyer lehrte, dass salpetrige Säure unter geeigneten Bedingungen nicht allein aus Phenol in wässeriger Lösung die Entstehung von Nitrosophenol, sondern auch aus Naphtol die von Nitrosonaphtol veranlasst und dass die Gewinnung des letzteren viel weniger Schwierigkeiten als die des ersteren bietet.

Jene für die Bildung der Nitrosokörper aus Phenolen und salpetriger Säure erforderlichen Bedingungen beruhen aber allein auf Concentration und Temperatur der Lösungen, und wenn früher andere Chemiker bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole Nitrosokörper nicht beobachteten, so dürfte der Grund wohl lediglich darin bestehen, dass dieselben in zu concentrirten Lösungen gearbeitet und zur Zerlegung des Nitrits zu starke Säure verwandt haben.

Was insbesondere das Naphtol anbelangt — Darmstädter und Nathan haben aus Naphtol, salpetrigsaurem Kali und Schwefelsäure Binitronaphtol erhalten[1] — so geht die Verwandlung desselben in Nitrosonaphtol nicht nur in verdünnter wässeriger, sondern auch alkoholischer und schwach alkalischer Lösung mit Leichtigkeit vor sich.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Bæyer habe ich die Untersuchung des Nitrosonaphtols übernommen und werde ich die Resultate derselben in Nachfolgendem mittheilen.

Meinem hochverehrten Lehrer, der mir bei Ausführung der Arbeit stets mit freundlichem Rath zur Seite stand, fühle ich mich gedrungen, an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Nitrosonaphtol aus α Naphtol.

Befinden sich Naphtol und salpetrigsaures Kali neben einander in Lösung, und versetzt man die Lösung vorsichtig mit einer verdünnten Säure, so wirkt die freiwerdende salpetrige Säure auf das Naphtol in der Weise ein, dass sie dasselbe in Nitrosonaphtol umwandelt.

Das zur Darstellung des Nitrosonaphtols verwendete Naphtol war technisches Produkt aus der Fabrik von Kunheim.

[1] Berichte d. d. chem. Gesells., III, 943.

Hinsichtlich des zur Auflösung des Naphtols dienenden Lösungsmittels erfolgte die Darstellung des Nitrosonaphtols nach drei verschiedenen Methoden.

Darstellung des Nitrosonaphtols.

1. Aus wässeriger Lösung.

Es wurden 30 gr. Naphtol in 4 Liter heissem Wasser aufgelöst und die heisse Lösung in ca. 15 Liter kaltes Wasser gegossen, die Flüssigkeit möglichst abgekühlt, eine Auflösung von 28 gr. salpetrigsaurem Kali in 1/2 Liter Wasser hinzugefügt und das Ganze nach und nach mit 20 gr. Schwefelsäure in 1/2 Liter Wasser versetzt.

Die schwach nach salpetriger Säure riechende Flüssigkeit nimmt eine schmutziggelbe, dann gelbbraune Farbe an, und in kurzer Zeit setzt sich ein voluminöser, flockiger Niederschlag von derselben Färbung ab. Man filtrirt nach 24 Stunden durch ein Filtrirtuch, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, lässt auf einer Gyps- oder Thonplatte die Hauptmenge des Wassers absaugen und krystallisirt den noch feuchten Niederschlag aus heissem Wasser um.

Beim Auflösen in heissem Wasser scheidet sich in beträchtlicher Menge ein schwarzer harziger Körper ab, der erkaltet zu einer festen, spröden Masse wird. Welche Ursachen die Entstehung dieses Körpers begünstigen, konnte bis jetzt nicht festgestellt werden, und dies ist um so misslicher, als derselbe mindestens 3/4 Theile des erhaltenen Niederschlages ausmacht.

Es genügt nicht, die heisse wässerige Lösung zur Entfernung des harzigen Produktes durch ein Filtrirtuch zu giessen, weil dieses nicht verhindert, dass kleine Theilchen desselben mit in das Filtrat und in die sich ausscheidenden Krystalle gelangen.

In einigen Fällen, wo ich, die verunreinigende Wirkung des schwarzen Körpers noch nicht hinreichend kennend, zur schnelleren Operation so verfuhr, gelang es mir auch durch mehrma-

liges Unkrystallisiren aus Benzol nicht, die aus dem erkalteten, wässerigen Filtrat abgeschiedenen, feinen Nadeln wieder schön krystallisirt zu erhalten. Es mussten daher die aus dem Benzol abgeschiedenen, schwarzen Krusten nochmals in Wasser gelöst und durch ein Papierfilter gegossen werden. Erst dann konnten die an der Luft getrockneten, feinen Nadeln aus einer Auflösung in heissem Benzol schön krystallisirt erhalten werden.

2. Aus alkoholischer Lösung.

Die eben besprochene Darstellungsmethode hat einen Uebelstand. Abgesehen davon, dass das Auflösen grösserer Mengen Naphtol in Wasser keine angenehme Beschäftigung ist, so war es nicht zu umgehen, dass bei der schweren Löslichkeit des Naphtols, trotz der grossen Wassermenge in Folge der Abkühlung immer wieder ein Theil krystallinisch ausfiel, der natürlich nicht von der salpetrigen Säure angegriffen wurde. Aus eben diesem Grunde konnten auch immer nur kleine Mengen von Naphtol in Arbeit genommen werden. Theils um diesen Uebelstand zu beseitigen, theils auch um festzustellen, ob die Gegenwart von Alkohol der Bildung des Nitrosonaphtols hinderlich sei, wurden Versuche in verdünnter, alkoholischer Lösung angestellt. Das Resultat derselben war befriedigend.

Es wurden wieder 30 gr. Naphtol in ca. 2 Liter Sprit aufgelöst, wozu eine Lösung von 30 gr. salpetrigsaurem Kali in ca. 1800 gr. Wasser gefügt wurde. Das Ganze wurde in einem grossen Kolben mit Eis gut abgekühlt und dann unter Umschütteln mit 20—25 gr. Schwefelsäure allmählich versetzt.

Auch hier schied sich nach einiger Zeit ein etwas dunkler gefärbter Niederschlag ab, der sich, als die Flüssigkeit in viel Wasser gegossen wurde, noch vermehrte. Im Uebrigen zeigte der Niederschlag bei der weiteren Verarbeitung dasselbe Verhalten, wie der aus wässeriger Lösung gewonnene.

Wenn nun auch hierbei verhindert wird, dass ein Theil des Naphthols von der salpetrigen Säure unangegriffen bleibt, so gewährt diese Methode der Darstellung doch auch keine besonderen Vortheile, weil hierbei auch nach gehöriger Verdünnung der Alkohol die Flüssigkeit fähig macht, mehr von dem gebildeten Nitrosonaphtol in Lösung zu halten, als dies in reiner wässeriger Lösung der Fall sein würde. Zieht man ausserdem noch in Betracht, dass der angewendete Alkohol bei dem Versuch verloren geht, so dürfte sich diese Methode noch weniger als die obige zur Darstellung des Nitrosonaphtols empfehlen.

3. Aus alkalischer Lösung.

Eine Methode, welche erlaubt bei derselben Flüssigkeitsmenge grössere Quantitäten von Naphtol in Anwendung zu bringen, ist die folgende: Es wird das Naphtol in seiner Kaliumverbindung der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden 80 gr. Naphtol in verdünnter, 30 gr. KOH haltenden Kalilauge unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, diese Lösung in etwa 30 Liter kaltes Wasser gegossen, die Flüssigkeit mit einer Lösung von 75-80 gr. salpetrigsaurem Kali versetzt und unter Umrühren nach vorherigem, gutem Abkühlen allmählich 80 gr. Schwefelsäure in 1 Liter Wasser hinzugefügt. Es erfolgt wieder die Ausscheidung des bekannten Niederschlages, der die nämlichen Eigenschaften zeigt, wie der unter 1. näher beschriebene.

Die grösste Menge des zu meinen Versuchen verwendeten Materials wurde nach dieser Methode dargestellt.

Die Bildung des Nitrosonaphtols geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\ C_{10}\ H_7\ OH + 2\ KO_2\ N + SO_4\ H_2 =$$
$$2\ C_{10}\ H_9\ (NO).\ OH + SO_4\ K_2 + 2H_2\ O.$$

Der Theorie nach würden also 288 gr. Naphtol 170 gr. KNO_2 und 98 gr. Schwefelsäure erfordern.

Die Versuche ergaben als die besten Verhältnisse:

100 gr. Naphtol
95 gr. KNO_2
60—65 gr. Schwefelsäure.

Eine mässig hohe Temperatur bis 25 oder 30° ist der Entstehung des Nitrosonaphtols nicht hinderlich, doch ist es desshalb zweckmässig, die Temperatur so niedrig wie möglich zu halten, weil die Flüssigkeit bei höherer Temperatur mehr von dem gebildeten Nitrosonaphtol in Lösung zurückhält.

Beim Umkrystallisiren aus Benzol blieben stets in kleiner Menge heller gefärbte, feine, glänzende Nadeln zurück, die bald als ein zweiter Körper mit besonderen Eigenschaften, als ein isomeres Nitrosonaphtol erkannt wurden. Durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Chloroform lassen sich beide vollständig von einander trennen. Ich werde in Folgendem zur besseren Unterscheidung das eine mit Gelbes, das andere mit Weisses Nitrosonaphtol bezeichnen.

Gelbes Nitrosonaphtol.

Das gelbe Nitrosonaphtol ist der in reichlicherer Menge sich bildende und in Benzol leichter lösliche Körper. Die Ausbeute beträgt ungefähr 15—20 % des angewendeten Naphtols.

Eine Analyse des Körpers gab folgendes Resultat:

1. Ueber Schwefelsäure getrocknet.

0,2115 gr. gab 0,5363 gr. CO_2 und 0,0825 gr. H_2O.

	Gefunden.	Berechnet.
C	69,17	69,36 %
H	4,33	4,05
N	—	—
O	—	—

2. Bei 85—90° getrocknet.

0,2054 gr. gab 0,5190 gr. CO_2 und 0,0785 gr. H_2O.
0,4154 gr. gab 22,5 Cc. feuchtes Stickstoffgas bei 12° C. und 759 Mm Barometerstand.

	Gefunden.	Berechnet.
C	68,96	69,36%
H	4,24	4,05
N	8,13	8,09
O	—	—

Das Nitrosonaphtol krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln von bräunlich-grün-gelber Farbe. Aus seiner braunrothen, alkalischen Lösung gefällt, zeigt es eine rein schwefelgelbe Farbe.

Beim Erhitzen bis auf 90° findet noch keine Zersetzung statt, bei 100° beginnt unter Braunfärbung eine theilweise Zersetzung, bei höherer Temperatur nimmt die Bräunung immer zu, bis die Substanz bei 140° schliesslich ganz schwarz wird. Ein Schmelzpunkt konnte aus diesem Grunde nicht genau beobachtet werden, er scheint zwischen 145°—150° zu liegen. Auf dem Platinblech verpufft es schwach unter Zurücklassung einer glänzenden Kohle und Entwicklung grün gefärbter Dämpfe, die einen naphtolähnlichen Geruch besitzen. Sein Staub reizt zum Niesen.

Das Nitrosonaphtol ist leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Aceton, Eisessig; schwerer in Benzol, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleum und zwar vermindert sich die Löslichkeit in der angegebenen Reihenfolge. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, leichter löslich in heissem Wasser. In nicht zu concentrirten Lösungen der Alkalien löst es sich mit charakteristisch rothbrauner Farbe.

Es krystallisirt am besten aus Eisessig, Benzol, Chloroform, Wasser in feinen Nadeln.

Das Nitrosonaphtol erweist sich, zumal dem Nitrosophenol gegenüber, als ein sehr beständiger Körper. Es tritt diese grössere Beständigkeit schon bei der Darstellung beider, noch mehr aber aus dem folgenden Verhalten des Nitrosonaphtols hervor.

Das Nitrosonaphtol wird von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit tief rother Farbe gelöst und daraus beim Eingiessen der Lösung in Wasser unverändert wieder abgeschieden.

Durch rauchende Schwefelsäure, oder durch längeres Erhitzen mit concentrirter auf 100°, wird es zersetzt; Wasser scheidet aus dieser Lösung einen schwarzen, flockigen Niederschlag ab. Gegen concentrirte Salzsäure, worin es etwas schwerer löslich ist, verhält es sich ähnlich. Alkoholische Salzsäure liess eine Einwirkung in dem Sinne, wie sie beim Nitrosophenol stattfindet[1], nicht wahrnehmen.

Salpetersäure verwandelt das Nitrosonaphtol, wie unten näher beschrieben werden wird, in Binitronaphtol.

Reines Nitrosonaphtol wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt, es ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

Salpetrige Säure zeigt in der Kälte in wässeriger Flüssigkeit auf reines Nitrosonaphtol keine Einwirkung. Es wurde zur Feststellung dieser Thatsache eine Lösung von Nitrosonaphtol in verdünnter Kalilauge mit salpetrigsaurem Kali versetzt und der Lösung bis zur Vertreibung aller salpetrigen Säure eine verdünnte Säure hinzugefügt. Der erhaltene gelbe Niederschlag bestand aus unverändertem Nitrosonaphtol.

Alkoholische Kalilauge beschränkt auch bei längerem Kochen ihre Einwirkung auf die Bildung des Kalisalzes.

[1] Berichte d. d. chem. Gesells., VIII, 894.

Weisses Nitrosonaphtol.

Das weisse Nitrosonaphtol bildet sich neben dem vorhergehenden in kleiner Menge; die Ausbeute beträgt 2—4 % des angewendeten Naphtols.

Die beim Umkrystallisiren des gelben Nitrosonaphtols auf dem Filter zurückbleibenden, weissgelben, glänzenden Nadeln werden zur Entfernung etwa noch anhaftenden gelben Nitrosonaphtols mit warmem Benzol oder Chloroform ausgewaschen und dann aus einer Mischung von Benzol mit wenig Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirt in gelblich-weiss oder bräunlich gefärbten Nadeln. Aus alkalischer Lösung durch Säuren gefällt, hat es eine rein weisse Farbe. Es ist leicht löslich in Aceton, Holzgeist, Alkohol, Aether; schwer in Schwefelkohlenstoff. In Chloroform, Benzol, Toluol ist es in der Kälte fast unlöslich. In kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich.

Die Analyse der zwischen 90—100° getrockneten Substanz führte zu folgendem Resultat:

0,1844 gr. gab 0,4680 gr. CO_2 und 0,0723 gr. H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	69,22	69,36 %
H	4,36	4,05
N	—	—
O	—	—

Gegen Säuren verhält es sich ähnlich wie das gelbe Nitrosonaphtol.

Durch höhere Temperatur wird es allmählich zersetzt. Zwischen 160—170° beginnt die Substanz sich dunkler braun zu färben, bei 180° wird dieselbe vollständig schwarz; der Schmelzpunkt scheint zwischen 175—185° zu liegen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es schwach unter

Zurücklassung einer schwarzen, glänzenden Kohle. In verdünnten wässerigen Lösungen der Alkalien löst es sich ebenfalls mit rothbrauner Farbe auf.

Der gütigen Mittheilung des Herrn Dr. Arzruni, welcher den Körper krystallographisch untersuchte, verdanke ich Folgendes:

«Krystallsystem: monoklinisch. Kleine, nelkenbraune Krystalle, die bloss die Flächen $b = \infty \breve{P} \infty$ und $m = \infty P$ zeigen.

Sämmtliche Krystalle flach nach $\infty \breve{P} \infty$ (Symmetrieebene) ausgebildet.

$\infty P : \infty P$ vorn $= 73^{\circ} 14'$.»

In dem Folgenden ist unter Nitrosonaphtol immer, wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt, das Gelbe Nitrosonaphtol gemeint.

Metallverbindungen des Nitrosonaphtols.

Das Nitrosonaphtol besitzt ziemlich stark saure Eigenschaften. Es verbindet sich mit Basen zu Salzen, die zum Theil gut krystallisiren und durch Kohlensäure nicht zersetzt werden. Verdünnte Säuren scheiden daraus das Nitrosonaphtol unverändert wieder ab.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen sie schwach.

Nitrosonaphtol-Kalium.

Die Darstellung des Nitrosonaphtol-Kaliums kann in wässeriger oder alkoholischer Lösung bewerkstelligt werden.

Im erstern Falle löst man Nitrosonaphtol in verdünnter Kalilauge unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade auf, neutralisirt das überschüssige Kali mit Kohlensäure, dampft auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein und zieht

den krystallinischen Rückstand mit heissem Alkohol aus, wobei das Salz in Lösung geht, das Kaliumcarbonat zurückbleibt.

Oder man versetzt eine alkoholische Lösung von Nitrosonaphtol mit alkoholischem Kali, wobei das Salz in grünen, metallisch glänzenden Blättchen sich abscheidet. Die Krystalle werden, nachdem man die Flüssigkeit zum Theil abgedampft, von der Mutterlauge befreit, in einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre getrocknet und durch Umkrystallisiren aus Alkohol von dem anhaftenden Kaliumcarbonat getrennt.

Die Krystalle, kleine Blättchen, erscheinen im durchfallenden Lichte gelbroth, die Farbe der Oberfläche liegt zwischen Kupferroth und Messinggelb. Sie sind ziemlich leicht löslich in Wasser, Holzgeist, schwerer in Alkohol, Aceton, Chloroform, unlöslich in Benzol und Aether; unlöslich in concentrirter Kalilauge.

Nitrosonaphtol-Natrium.

Die Darstellung des Nitrosonaphtol-Natriums erfolgt ähnlich wie die der Kaliumverbindung durch Auflösen von Nitrosonaphtol in erwärmter, verdünnter Natronlauge, Sättigen der Lösung mit Kohlensäure und Eindampfen bis zur Trockne.

Den trocknen, krystallinischen Rückstand zieht man wiederholt mit heissem Alkohol aus, wobei das Nitrosonaphtol-Natrium in Lösung geht. Es krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in starkglänzenden, wohlausgebildeten Prismen, die im auffallenden Lichte rothbraun, im durchfallenden gelbroth erscheinen.

Die Analyse der bei 110—115° getrockneten Substanz führte zu folgender Formel:

$$C_{10}\ H_6\ (NO)\ O\ Na.$$

0,1516 gr. gab 0,0560 gr. $SO_4\ Na_2$.

	Gefunden	Berechnet
Na.	11,96	11,79%

0,2938 gr. über Schwefelsäure getrocknet verlor beim Erhitzen von 100 bis 115° an Gewicht 0,0455 gr.; über 115° erhitzt zeigte sich keine Gewichtsabnahme mehr.

Dieser Gewichtsverlust entspricht 2 Mol. Wasser.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	15,49	15,58%

Das Nitrosonaphtol-Natrium krystallisirt demnach mit 2 Mol. Krystallwasser, welche zwischen 100—115° entweichen; es kommt ihm also die Formel

$$C_{10}\ H_6\ (NO)\ O\ Na + 2\ H_2O$$

zu.

Herr Prof. Groth hatte die Güte die Krystalle zu messen; seiner Mittheilung verdanke ich Folgendes:

«Krystallsystem: rhombisch.
Axenverhältniss a : b : c = 0,6013 : 1 : 0,3417.

«Kleine rubinrothe Prismen, tafelförmig nach b = $\infty \breve{P} \infty$, den Seiten p = ∞ P und a = $\infty \bar{P} \infty$, letzteres sehr schmal; am Ende das Brachydoma r = $\breve{P} \infty$.

«Winkel:

	Beobachtet	Berechnet
p : p =	*118°,2′	
p : a =	—	120°,59′
a : b =	90°,23′ approx.	90°,0′
a : r =	*108°,48′	
r : r =	142°,24′	142°,35′

«Sehr vollkommen spaltbar nach $\infty \breve{P} \infty$, weniger vollkommen nach $\infty \bar{P} \infty$.

«Die Polarisationsrichtungen sind sowohl auf $\infty \breve{P} \infty$ als $\infty \bar{P} \infty$ parallel und normal zur Vertikalaxe. Durch $\infty \breve{P} \infty$,

die einzige Fläche, nach welcher dünne Platten zu haben waren, sind keine Axen sichtbar.»

Das Nitrosonaphtol-Natrium ist in Wasser leicht mit rothgelber bis rothbrauner Farbe löslich; schwerer in Holzgeist, Aceton, Alkohol. In Chloroform ist es nur wenig löslich; ganz unlöslich in Aether und Benzol.

Nitrosonaphtol-Ammonium.

Nitrosonaphtol löst sich in wässerigem Ammoniak mit derselben Farbe, wie in verdünnter Kali- und Natronlauge; Krystalle der sehr unbeständigen Ammoniumverbindung lassen sich aber daraus nicht abscheiden.

Man erhält den Körper vorübergehend, wenn man eine alkoholische Lösung von Nitrosonaphtol mit alkoholischem Ammoniak versetzt, oder in die Lösung Ammoniak-Gas einleitet, wobei derselbe in grünen, metallisch glänzenden, feinen Nadeln sich ausscheidet. Die Nadeln zersetzen sich schon an der Luft und in ammoniakfreiem Alkohol wieder in Nitrosonaphtol und Ammoniak.

Nitrosonaphtol-Baryum.

Das Nitrosonaphtol-Baryum bildet sich beim Auflösen von Nitrosonaphtol in Barythydrat; doch ist dieser Weg zur Darstellung nicht geeignet; bequemer ist die Darstellung aus Nitrosonaphtol-Ammonium.

Man löst zu diesem Zwecke Nitrosonaphtol in wässerigem Ammoniak, filtrirt und versetzt die heisse Lösung unter Umrühren mit Chlorbaryum. Die Flüssigkeit erfüllt sich rasch mit Krystallen, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt. Nach dem Erkalten befreit man die Krystalle durch Filtriren von der Mutterlauge und krystallisirt den Körper zur Reinigung mehrmals aus heissem Wasser, worin er schwer löslich ist, um.

Eine Analyse der Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, führte zu der Formel:

$$(C_{10}\ H_6\ (NO)\ O)_2\ Ba + 2\ H_2O$$

0,3636 gr. gab 0,1636 gr. SO_4Ba

	Gefunden	Berechnet
Ba.	26,44	26,47 %

Nach dem Erhitzen der Substanz auf 115-130° entsprachen die erhaltenen Zahlen der Formel:

$$(C_{10}\ H_6\ (NO)\ O)_2\ Ba$$

0,2222 gr., bei 130° getrocknet, gab 0,0994 gr. SO_4Ba; Gewichtsverlust durch Weggang des Wassers 0,0117 gr.

	Gefunden	Berechnet
Ba	27,80	28,45 %
H_2O	5,36	6,97

Das Nitrosonaphtol-Baryum krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, die erst bei 115° anfangen sich zu verflüchtigen und die bei 130° noch nicht vollständig ausgetrieben sind. Die Krystalle bestehen aus kleinen, glänzenden Blättchen von bronzefarbiger Oberfläche und schmutzig gelbrother Körperfarbe; sie zeigen starken Dichroismus (Grüngelb und Purpurroth).

Nitrosonaphtol-Silber.

Versetzt man eine kalte Lösung von Nitrosonaphtol in Alkohol mit $AgNO_3$, so entsteht sofort ein gelbweisser, voluminöser Niederschlag, der die Flüssigkeit gestehen macht. Erwärmt man nun, so ballt sich der Niederschlag, eine dunklere, braunrothe Farbe annehmend, auf ein ganz kleines Volumen zusammen. Krystallisirt konnte der in allen Lösungsmitteln unlösliche Niederschlag nicht erhalten werden; getrocknet bildet er ein braunrothes, amorphes Pulver.

Da die Silberverbindung zur Darstellung einiger unten näher zu beschreibenden Aether dienen sollte und es den Analysen zufolge unentschieden blieb, ob der erhaltene Niederschlag wirklich eine Silberverbindung des Nitrosonaphtols war, so wurde, um ganz sicher zu gehen, die Darstellung aus der Natriumverbindung des Nitrosonaphtols bewirkt.

Zu diesem Zwecke wurde das Natronsalz in Wasser gelöst und die heisse Lösung mit $AgNO_3$ versetzt. Es erfolgte ein braunrother Niederschlag, der allerdings mit dem obigen identisch zu sein schien.

Nitrosonaphtol-Blei.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Nitrosonaphtol in der Kälte mit essigsaurem Blei, so entsteht zunächst ein ziegelrother, pulveriger Niederschlag. Beim Kochen löst sich der Niederschlag wieder auf, die Flüssigkeit färbt sich dunkler und erfüllt sich rasch mit einer reichlichen Menge kleiner, perlmutterglänzender Krystallschuppen, die sich zum Theil an den Wänden des Gefässes fest ansetzen. Nach dem Erkalten, und nachdem die Ausscheidung von Krystallen stattgefunden, nimmt die Flüssigkeit eine hellere, gelbrothe Farbe an. Dieses Verhalten gegen essigsaures Blei, namentlich die Art und Weise, wie sich nach dem Kochen der Flüssigkeit die Krystalle ausscheiden, ist für das gelbe Nitrosonaphtol sehr charakteristisch. Die Krystallschuppen bestehen aus dunkelbraunen, verfilzten, kleinen Nadeln, die doppelbrechend sind. Sie sind unlöslich in Wasser und Alkohol.

Eine Analyse der über 100° getrockneten Substanz führte zu folgendem Resultat:

0,2828 gr. gab 0,1548 gr. SO_4Pb

	Gefunden	Berechnet
Pb.	37,45	37,34%

Die Zahlen entsprechen der Formel:

$$(C_{10}\,H_6\,NO)\,O)_2\,Pb.$$

Was das Verhalten des Nitrosonaphtols gegen andere Metallsalze betrifft, so sei bemerkt, dass es mit den meisten der schweren Metalle in verdünnten wässerigen Lösungen Niederschläge gibt. Von diesen ist der Eisenniederschlag schwarz, der Kupferniederschlag braunschwarz, der Quecksilberniederschlag gelbroth.

Was im Allgemeinen die Löslichkeit der Metallverbindungen des Nitrosonaphtols anbelangt, so sind die der Alkalien in Wasser und Alkohol leicht löslich, die der alkalischen Erden in Wasser schwer löslich, die der schweren Metalle in allen Lösungsmitteln unlöslich.

Aetherartige Verbindungen des Nitrosonaphtols.

Durch Einwirkung von Iodmethyl, Iodäthyl, Benzoylchlorid auf ein geeignetes Salz lässt sich im Nitrosonaphtol der Wasserstoff der OH Gruppe durch die einwerthigen Atomgruppen CH_3—, C_2H_5—, C_6H_5CO — ersetzen.

Nitrosonaphtol-Methyläther.

Für die Darstellung des Nitrosonaphtol-Methyläthers eignet sich das Silbersalz am besten.

Der aus dem Natronsalz erhaltene, oben erwähnte, braunrothe Niederschlag wird abfiltrirt, mit heissem Wasser und hierauf mit heissem Alkohol ausgewaschen, dann das noch feuchte Salz mit etwas Alkohol angerührt und mit einem Ueberschuss von Iodmethyl versetzt. Schon in der Kälte, besser bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade, scheidet sich schmutzig grün gefärbtes Iodsilber ab, und die darüber stehende Flüssigkeit, welche den gebildeten Aether in Lösung enthält, nimmt eine dunkelgrüne Farbe an. Hat man die Flüssigkeit einige Zeit durch Umrühren in Bewegung erhalten,

so filtrirt man das Iodsilber ab, wäscht mit heissem Alkohol aus bis das Filtrat klar durchläuft und dampft auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein.

Der Rückstand besteht in Krystallen aus Nitrosonaphtol-Methyläther und einer glänzenden, braunschwarzen, lackartigen Masse, wovon man die Krystalle durch Abwaschen mit verdünnter, schwacherwärmter Kalilauge befreit. Den hierauf noch mit warmem Wasser ausgewaschenen Rückstand löst man in verdünntem, heissem Alkohol, woraus der Körper in langen, dünnen, grüngelben Nadeln krystallisirt, die schwach stahlblauen Glanz zeigen. Dickere, weniger gut ausgebildete Krystalle, wie man sie aus einer Auflösung in absolutem Alkohol erhält, besitzen eine dunkelstahlblaue Oberflächenfarbe.

Die Analyse der fein zerriebenen und über Schwefelsäure getrockneten Substanz führte zu der Formel:

$$C_{0}H_{6}(NO)-C-CH_{3}$$

0,2342 gr. gab 0,6038 gr. CO_2 und 0,1075 gr. H_2O

	Gefunden	Berechnet
C	70,31	70,59 %
H	5,10	4,81
N	—	—
O	—	—

Der Nitrosonaphtol-Methyläther ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 95° Grad unzersetzt zu einer grünen Flüssigkeit, die wieder krystallinisch erstarrt.

Nitrosonaphtol-Aethyläther.

Der Nitrosonaphtol-Aethyläther wird auf dieselbe Weise aus dem Silbersalz mit Iodäthyl dargestellt. Die Reaktionserscheinungen sind ganz dieselben wie bei dem Methyläther. Aus verdünntem, heissem Alkohol krystallisirt er in sehr dünnen, perlmutterglänzenden, grüngelben, platten Nadeln. Dickere

Krystalle, aus einer Auflösung in absolutem Alkohol gezogen, besitzen eine dunklere Oberflächenfarbe. Sie sind leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz führte zu folgender Formel:

$$C_{10}\ H_6\ (NO)-O-C_2\ H_5$$

0,1898 gr. gab 0,4955 gr. CO_2 und 0,0960 gr. H_2O

	Gefunden	Berechnet
C	71,20	71,64 %
H	5,62	5,47
N	—	—
O	—	—

Der Nitrosonaphtol-Aetyläther schmilzt unzersetzt bei 101° zu einer grünen Flüssigkeit, die wieder krystallinisch erstarrt.

Nitrosonaphtol-Benzoyläther.

Während aus Nitrosonaphtol-Natrium und JCH_3 resp. JC_2H_5 die betreffenden Aether nicht dargestellt werden konnten, so geht die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nitrosonaphtol-Natrium sehr zufriedenstellend vor sich.

Die Darstellung wurde in kleinen Portionen auf folgende Weise bewerkstelligt. In ein kleines Kölbchen wurden circa 1 ½—2 gr. Benzoylchlorid abgewogen und darein unter Abkühlen 1 gr. der fein zerriebenen Natriumverbindung nach und nach eingetragen.

Die Reaktion, die sich an der Erwärmung und Umwandlung der rothen Farbe des Natriumsalzes in Gelb erkennen lässt, tritt sofort ein. Ist alles eingetragen, so erwärmt man die gelbe, halbfeste Masse noch ungefähr 1/2 Minute zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade, wobei die Masse wenig dunkler werden, die gelbe Farbe aber nicht verlieren darf. Hierauf kühlt man wieder mit kaltem Wasser ab, übergiesst nach ungefähr 1/4stündigem Stehen das Reak-

tionsprodukt zur Zersetzung des noch vorhandenen, überschüssigen Benzoylchlorids selbst mit kaltem Wasser und löst durch Schütteln und Umrühren die Masse von den Glaswänden los. Nach 3—4 Stunden wird dieselbe fest und erscheint nun gelb bis gelbbraun gefärbt.

Durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser und Alkohol, worin der Körper unlöslich ist, erhält man schliesslich einen pulverigen Rückstand von schön gelber Farbe, den man am besten aus einer Mischung von Chloroform und Aceton umkrystallisirt.

Erhitzt man zu lange auf dem Wasserbade oder kühlt man beim Eintragen des Natronsalzes in Benzoylchlorid nicht genügend ab, so erhält man eine braune Masse, die in Alkohol zum grossen Theil gelöst wird. Der unlösliche Rückstand besteht aus einem rothvioletten Pulver, das nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Der Nitrosonaphtol-Benzoyläther krystallisirt in kurzen, dicken, gelben Nadeln. Er ist ziemlich leicht löslich in Chloroform; schwer löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Holzgeist, Eisessig; unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Die von Herrn Dr. Arzruni vorgenommene krystallographische Untersuchung des Körpers ergab folgendes Resultat:

«Krystallsystem: monoklinisch. Gelbe Krystalle, prismatisch nach der Orthodiagonale ausgebildet. Flächen o P und $\infty \bar{P} \infty$. Da die Krystalle an den Enden nicht ausgebildet, war ein Axenverhältniss nicht bestimmbar.»

Eine Analyse der bei 100—110° getrockneten Substanz führte zu der Formel:

$$C_{10} H_6 (NO) - O - CO C_6H_5$$

0,1971 gr. gab 0,5311 gr. CO_2 und 0,0700 gr. H_2O

C	73,58	73,64 %
H	3,95	3,97
N	—	—
O	—	—

Erhitzt man den Nitrosonaphtol-Benzoyläther in einer Glasröhre auf 140—150°, so zersetzt sich derselbe; es bildet sich Benzoësäure, die sich in dem kälteren Theil der Röhre als Sublimat absetzt, und es bleibt ein schwarzer kohliger Rückstand, der bei 169—170° schmilzt.

Einwirkung von Brom auf Nitrosonaphtol.

Bringt man Nitrosonaphtol direkt mit Brom zusammen, so findet eine lebhafte Einwirkung statt, die sich durch Erwärmung kund gibt. Aus dem Reaktionsprodukte konnte aber ein krystallisirender Körper nicht isolirt werden. Ebenso gab die Einwirkung von Brom auf Nitrosonaphtol in Alkohol oder Eisessig kein befriedigendes Resultat.

Versetzt man eine Lösung von Nitrosonaphtol in Schwefelkohlenstoff mit Brom, so tritt, namentlich beim Erwärmen, Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen auf, und aus der Lösung setzen sich kleine, perlmutterglänzende Krystallschuppen von grauer bis gelblich weisser Farbe ab. Indessen ist dieser Weg, da Schwefelkohlenstoff Nitrosonaphtol nur in geringer Menge löst, namentlich zur Darstellung grösserer Quantitäten des Bromkörpers nicht geeignet.

Ein besseres Lösungsmittel für die Darstellung ist Chloroform. Man erwärmt eine concentrirte Lösung von Nitrosonaphtol in Chloroform mit überschüssigem Brom so lange auf dem Wasserbade, bis die Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen fast verschwunden, was bei Anwendung von 2—3 gr. Nitrosonaphtol in ungefähr einer halben Stunde erreicht ist. Die rothbraune Farbe der Lösung geht dabei in schmutzig braun über, und es scheidet sich eine reichliche Menge schwerer Krystalle aus, die sich auf dem Boden ansammeln und theilweise an den Wänden des Gefässes festsetzen.

Nach beendigter Reaktion kühlt man die Flüssigkeit ab, filtrirt und wäscht die Krystalle gut mit Chloroform oder Benzol aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol sind dieselben zur Analyse geeignet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol mit wenig Aceton wird der Körper theilweise zersetzt. Wurden einer Krystallisation die reinsten Krystalle entnommen und nochmals in Benzol und Aceton aufgelöst, so schied sich immer am Rande der Krystallisationsschale ein braunes, schmieriges Produkt ab, dessen Menge eher zu als abnahm; die Farbe der aus der Lösung sich abscheidenden Krystalle selbst wurde auch dunkler.

Die Analysen getrennt von einander dargestellter, theilweise bei 100°, theilweise über Schwefelsäure getrockneter Portionen führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,1829 gr. gab 0,2417 gr. CO_2 und 0,0375 gr. H_2O
II. 0,1865 gr. gab 0,2454 gr. CO_2 und 0,0370 gr. H_2O
III. 0,1941 gr. gab 0,2565 gr. CO_2 und 0,0452 gr. H_2O

	I.	II.	III.
C	36,11	35,89	36,04 %
H	2,28	2,22	2,58
Br	—	—	48,87

Da Brom auf Naphtalin nur substituirend einwirkt, so wurde auch in dem erhaltenen Körper ein Substitutionsprodukt vermuthet.

Die Zahlen nähern sich einem Bibromnitrosonaphtol, die Formel desselben verlangt:

$C_{10} H_4 Br_2 (NO) HO$

C	36,26 %
H	1,5
Br	48,34

Das Mittel aus den drei oben angeführten Analysen ist aber :

C	36,01 %
H	2,36

Der bedeutende Mehrgehalt des Körpers an Wasserstoff macht es unwahrscheinlich, dass derselbe ein Substitutionsprodukt des Nitrosonaphtols ist ; ebenso deutet die Leichtigkeit, mit welcher dem Körper durch Erwärmen mit verdünnter wässeriger Kalilauge das Brom entzogen werden kann, darauf hin, dass derselbe vielmehr aus einem Additionsprodukt des Nitrosonaphtols mit Brom, aus einem **Nitrosonaphtolbibromid** besteht.

$$C_{10}\ H_6\ Br_2\ (NO)\ HO$$

Die Formel verlangt :

C	36,04 %
H	2,10
Br	48,08

Diese Zahlen stimmen mit den gefundenen besser überein.

Hinsichtlich der Stellung der beiden Bromatome lassen sich zwei Fälle unterscheiden : Entweder sind dieselben an zwei Wasserstoffatome angelagert, nach der Formel :

$$C_{10}\ H_4\ (BrH)_2\ (NO)\ HO,$$

oder sie sitzen beide an der Nitrosogruppe :

$$C_{10}\ H_6\ (NO\ Br_2)\ HO.$$

Die Versuche, welche über die Annahme des einen oder andern Falles entscheiden sollen, sind noch nicht zu Ende geführt.

Das Nitrosonaphtolbibromid krystallisirt in kleinen, silberweissen, rhombischen Blättchen ; beim langsamen Verdunsten

einer Lösung von Benzol mit Aceton kann man es in dicken, zugespitzten Prismen oder vierseitigen, rechtwinkligen Täfelchen erhalten. Die grösseren Krystalle sind aber stets schmutzig gelb gefärbt.

Lässt man die silberweissen Krystalle am Lichte liegen, so färben sie sich an der Oberfläche gelblich, wahrscheinlich eine Folge theilweiser Zersetzung.

Es ist sehr leicht löslich in Aceton, Aether; schwer in Alkohol, Chloroform, Benzol; unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Wasser.

Beim Erhitzen auf 130—140° schwärzt es sich, bei 144—145° schmilzt es. Bei weiterer Temperaturerhöhung entweichen Brom- und Bromwasserstoffdämpfe; es bleibt Kohle zurück und an den Wänden des Reagensglases zieht sich eine braune Flüssigkeit hinauf, die krystallinisch zu gelbbraunen Nadeln erstarrt.

Es löst sich in verdünnter, wässeriger Kalilauge bis auf einen kleinen schmutzig braun gefärbten Rückstand mit jener für die Alkaliverbindungen des Nitrosonaphtols charakteristischen rothbraunen Farbe auf. Säuren fällen aus dieser Lösung einen gelbgrünen Körper, der aus Mangel an Material einer näheren Untersuchung noch nicht unterworfen werden konnte. Dem äussern Verhalten nach scheint derselbe aus Nitrosonaphtol zu bestehen. Wenn der Bromkörper der zuletzt angeführten Formel $C_{10}H_6$ ($NOBr_2$) HO entspricht, so müsste durch Behandeln mit Kalilauge höchst wahrscheinlich Nitronaphtol entstehen, indem die beiden Bromatome durch ein Sauerstoffatom ersetzt werden.

Durch conc. Schwefelsäure und Salpetersäure wird es in der Kälte nicht angegriffen; erst nach dem Erwärmen lässt sich in der Flüssigkeit Brom deutlich nachweisen.

Verhalten beider Nitrosonaphtole gegen Oxydationsmittel.

Binitronaphtol.

Nitroderivate des α Naphtols sind bis jetzt aus Naphtol direkt noch nicht erhalten worden.

Das Binitronaphtol wurde zuerst von Martius[1] aus salzsaurem Naphtylamin, Ueberführen desselben in Diazonaphtol und Kochen des letzteren mit Salpetersäure erhalten.

Wichelhaus und Darmstädter[2] erhielten dasselbe aus α Naphtolsulfosäure und Salpetersäure, Ballo[3] aus Naphtylamin und conc. Salpetersäure.

Das Binitronaphtol bildet sich auch mit Leichtigkeit aus den α Nitrosonaphtolen durch Salpetersäure. Die Darstellung desselben kann nach zwei Methoden erfolgen:

1) Trägt man gelbes oder weisses Nitrosonaphtol in mit Eis abgekühlte conc. Salpetersäure ein, so erfolgt unter Ausstossen von rothen Dämpfen sofort eine Einwirkung, und es fällt unter Rothfärbung der Flüssigkeit ein orangerother, schwerer, körniger Niederschlag zu Boden. Nach Beendigung der Reaktion verdünnt man die saure Lösung mit Wasser, wobei sich der Niederschlag noch vermehrt, filtrirt ab und krystallisirt den Niederschlag einmal aus Alkohol um. Die erhaltenen Krystalle, Nadeln von citrongelber Farbe, bestehen aus fast chemisch reinem Binitronaphtol, was aus dem Schmelzpunkt, der bei 137-138° lag, den dargestellten Salzen und dem intensiven Färbevermögen des Körpers erkannt wurde.

[1] Jahresberichte f. Chem., 1867, 720.

[2] Berichte d. d. chem. Gesells., II, 113.

[3] Berichte d. d. chem. Gesells., III, 288.

Eine Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0,1923 gr. gab 0,3608 gr. CO_2 und 0,0509 H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	51,17	51,28 %
H	2,95	2,57
N	—	—
O	—	—

Dieselben entsprechen der Formel

$$C_{10}\ H_5\ (NO_2)_2\ HO.$$

2) Bequemer noch gelangt man vom Nitrosonaphtol zum Binitronaphtol auf folgende Weise.

Man versetzt eine Lösung von Nitrosonaphtol in Eisessig bei Zimmertemperatur mit wenig conc. oder verdünnter Salpetersäure. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich lange, gelbe Nadeln aus, die, von der Mutterlauge befreit und getrocknet, ihren Schmelzpunkt bei 137° hatten, also ebenfalls aus fast chemisch reinem Binitronaphtol bestanden.

Auch hier zeigen gelbes und weisses Nitrosonaphtol dasselbe Verhalten.

Durch diese Umwandlung beider Nitrosonaphtole in dasselbe Binitronaphtol ist bewiesen, dass ihre Isomerie auf der verschiedenen Stellung der Nitrosogruppen beruht und dass das eine nicht etwa aus beigemengtem β Naphtol entstanden sein kann.

Mononitronaphtole.

Ein Mononitrosubstitutionsprodukt des α Naphtols wurde zuerst von Dusart[1] aus Nitronaphtalin durch Erhitzen mit Kali- und Kalkhydrat dargestellt.

Darmstädter und Nathan[2] erkannten die Nitroxynaph-

[1] Jahresbericht f. Chem., 1861, 644.
[2] Bericht d. d. chem. Gesells., III, 943.

talinsäure, wie Dusart den Körper genannt hatte, als ein Nitronaphtol und fanden dessen Schmelzpunkt bei 152°.

Andreoni und Biedermann[1] erhielten denselben Nitrokörper aus Naphtylamin, Ueberführen desselben in Mononitroacetnaphtalid und Kochen des letzteren mit conc. wässerigem Alkali. Sie fanden den Schmelzpunkt bei 164°.

Liebermann u. Dittler[2] gelangten durch anhaltendes Kochen zweier isomeren Nitroacetnaphtalide mit Natronlauge zu einem bei 164° und einem bei 128° schmelzenden Nitronaphtol.

Es war zu erwarten, dass, wie Hr. Prof. Bæyer durch Oxydation von dem Nitrosophenol zum Isonitrophenol gelangt, so auch die Nitrosoverbindungen des Naphtols durch geeignete Oxydationsmittel zu den betreffenden Nitroverbindungen führen würden.

Durch Salpetersäure wird, wie oben gezeigt wurde, immer ein Binitrosubstitutionsprodukt erhalten. Kaliumpermanganat zu einer alkalischen Lösung von Nitrosonaphtol gefügt, wirkt in der Kälte sowohl, als auch in der Wärme so lange ein, bis die Lösung vollständig entfärbt ist, und verdünnte Säuren in derselben keinen Niederschlag mehr bewirken. Chromsäure zu einer Lösung von Nitrosonaphtol in Eisessig gesetzt, bewirkt einen schmutzig braunen Niederschlag, dessen Aussehen nicht zur weitern Verarbeitung einlud. Offenbar gehen hierbei tiefere Zersetzungen vor sich.

Leichter gelangt man bei einiger Vorsicht mit Ferridcyankalium zum Ziel.

1. Gelbes Nitrosonaphtol.

Löst man 2 gr. Nitrosonaphtol in circa 3/4 Liter verdünnter Kalilauge (12 gr. K OH enthaltend) und versetzt die heisse Flüssigkeit mit einer conc. Lösung von circa 40-50 gr. Ferridcyan-

[1] Berichte d. d. chem. Gesells. VI, 342.
[2] Berichte d. d. chem. Cesells., VII, 240.

kalium, so nimmt die anfangs rothbraune Flüssigkeit nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Abscheidung von Ferrocyankalium eine rothgelbe Farbe an.

Nach dem Erkalten filtrirt man die Flüssigkeit, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und reinigt den durch anhaftende Eisenverbindungen öfters grün gefärbten Niederschlag durch Auswaschen mit warmem Wasser (bis das Filtrat mit Eisenchlorid keine Blaufärbung mehr zeigt) und nochmaliges Fällen aus alkalischer Lösung. Hat der Niederschlag eine reine, gelbe Farbe angenommen, so krystallisirt man denselben aus heissem Alkohol um. Man erhält lange, glänzende, gelbe Nadeln, die in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem leichter löslich sind. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 127° gefunden.

Die Analyse führte zu der Formel

$$C_{10}\ N_6\ (NO_2)\ OH$$

0,2374 gr. gab 0,5500 gr. CO_2 und 0,0862 gr. H_2O.
0,3365 gr. gab 21,5 Cc. feuchtes Stickstoffgas bei 8°,5 und 737 Mm. Barometerstand (Substanz bei 100° getrocknet).

	Gefunden	Berechnet
C	63,20	63,53 %
H	4,03	3,70
N	7,46	7,40
O	—	—

2. Weisses Nitrosonaphtol.

Das weisse Nitrosonaphtol ist bei Weitem schwerer oxydirbar als das vorhergehende. Bei Behandlung mit derselben Menge Ferridcyankalium blieb dasselbe zum grossen Theil unverändert; erst bei Anwendung grösserer Mengen von Ferridcyankalium gelang es, in geringen Mengen einen in gelben Nadeln krystallisirenden Körper zu erhalten, dessen Schmelzpunkt bei

164° gefunden wurde. Ohne Zweifel ist dieser Körper mit dem oben erwähnten Nitronaphtol identisch, dessen Schmelzpunkt, wie die Herren Andreoni und Biedermann gefunden haben, bei derselben Temperatur liegt.

Die Eigenschaft der Nitrosonaphtole durch Oxydation in die Nitronaphtole 127° und 164° überzugehen, machen die Constitution der ersteren hinreichend klar.

Aus dem übereinstimmenden Verhalten des α Naphtols mit dem Phenol hat Wichelhaus[1] die Ansicht hergeleitet, dass bei den α Subsitutionsprodukten des Naphtalins die substituirende Gruppe an einem Kohlenstoffatom liege, welches nicht mit dem beiden Benzolringen angehörenden Kohlenstoffatom in direkter Verbindung stehe. Als α Stellung würden demnach die in untenstehender Figur mit 2, 3, 6, 7 bezeichneten Orte gelten.

Liebermann und Dittler[2] haben an einem aus α Acetnaphtalid dargestellten Nitroacetnaphtalid nachgewiesen, dass die eingetretene NO_2 Gruppe ebenfalls die α Stellung einnimmt (durch Ueberführen in α Nitronaphtalin),

Dass beide substituirende Gruppen benachbart sind (durch Ueberführen desselben in Naphtochinon),

Dass beide Gruppen in demselben Benzolring liegen (durch Oxydation zu Phtalsäure).

Dasselbe Nitroacetnaphtalid geht bei anhaltendem Kochen mit Natronlauge in das Nitronaphtol (164°) über; also hat die OH Gruppe dieselbe Stellung inne, welche vorher die Acetylgruppe einnahm, und es kommt demnach dem Nitronaphtol 164° die Stellung 2. 3 zu.

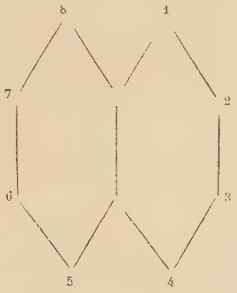
Bei dem Nitronaphtol (127°) (128°) ist hinsichtlich der Stellung der Nitrogruppe nach Liebermann[3] so viel sicher, dass

[1] Annal. f. Chem. u. Pharm., Band 152, 313.

[2] Berichte d. d. chem. Gesells., VII, 945.

[3] Berichte d. d. chem. Gesells., VIII, 690

sich dieselbe mit der Hydroxylgruppe in demselben Benzolring befindet; was ihre Stellung innerhalb dieses Ringes anbelangt, so kann dieselbe entweder 1 oder 4 sein.



Hiermit ist auch die Stellung der Nitrosogruppen in den beiden Nitrosonaphtolen klar gelegt. Das weisse Nitrosonaphtol, welches durch Oxydation das Nitronaphtol 164° gibt, hat die Stellung 2 . 3. Das gelbe Nitrosonaphtol, welches das Nitronaphtol (127°) (128°) gibt, hat die Stellung 1 . 2 (OH) oder 2 (OH) . 4.

Verhalten des Nitrosonaphtols gegen Reductionsmittel.

Biedermann[1], sowie Liebermann und Dittler[2] haben durch Reduction der Nitronaphtole Amidbasen erhalten. Versuche, vom Nitrosonaphtol zu diesen Körpern zu gelangen, gaben bis jetzt kein günstiges Resultat.

Nitrosonaphtol mit Zinn und Salzsäure gekocht, gibt nach einiger Zeit eine farblose Flüssigkeit, in der ein grosser Theil des Nitrosonaphtols, zu schwarzen Flocken vereinigt, suspendirt ist. Dampft man die Lösung, nachdem man durch Schwefelwasserstoff das Zinn entfernt hat, ein, so färbt sie sich zunächst gelb, dann rothbraun, bis sich schliesslich am

[1] Berichte d. d. chem. Gesells., VI, 1120.
[2] Berichte d. d. chem. Gesells., VII, 243.

Rande der Schale braune Krusten absetzen. Ich lasse es dahin gestellt sein, ob in der Flüssigkeit Amidonaphtol enthalten war. Eine Ausscheidung von Krystallen konnte nicht beobachtet werden.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung wurde die rothbraune Flüssigkeit schmutzig grün. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Zinkstaubes mit Wasser resultirte bei weiterem Ausziehen mit heissem Alkohol eine prachtvoll blaue Lösung, aus der ebenfalls ein krystallisirender Körper nicht erhalten werden konnte.

Auch durch alkoholisches Schwefelammonium findet eine Reaktion statt; indessen die Flüssigkeit färbt sich an der Luft, zumal in Berührung mit Aether, augenblicklich roth.

Verhalten des Nitrosonaphtols gegen aromatische Basen.

Ein bemerkenswerthes Verhalten zeigt Nitrosonaphtol gegen aromatische Basen.

Bringt man Nitrosonaphtol in alkoholischer Lösung mit Anilin zusammen, erwärmt schwach und lässt dann den Alkohol verdunsten, so scheiden sich nach kurzer Zeit lange gelbe Nadeln aus, wahrscheinlich eine salzartige Verbindung des Anilins mit Nitrosonaphtol. Der Körper ist indessen ebenso unbeständig, wie das oben beschriebene Ammoniaksalz. Er zersetzt sich schon an der Luft und beim Versuch, ihn aus anilinfreiem Alkohol umzukrystallisiren, in seine beiden Generatoren.

Nitrosonaphtol und essigsaures Anilin.

Eine ganz andere Erscheinung beobachtet man, wenn man Nitrosonaphtol in essigsaurer Lösung mit Anilin unter Erwärmen zusammenbringt.

Man löst zu diesem Zwecke 2 gr. Nitrosonaphtol in wenig

Eisessig, fügt etwa 4 gr. Anilin hinzu und erwärmt ca. 20-30 Minuten auf dem Wasserbade; die Flüssigkeit, die nicht nach Anilin riechen darf, nimmt beim Erwärmen vom Rothgelb successive einen dunklern Ton an und zeigt schliesslich bei Beendigung der Reaktion eine violette Farbe; sie wird dabei ölartig und nach dem Schütteln des Kolbens läuft sie wieder reinlich von den Glaswänden ab, scheinbar ohne dieselben zu benetzen.

Nach dem Erkalten giesst man die Flüssigkeit langsam in ca. 1/2 Liter kaltes Wasser, wobei sich unter Gelbrothfärbung des Wassers ein dunkelcarminrothes, festes Produkt abscheidet, das auf der Oberfläche einen eigenthümlich bronzeartig schillernden Glanz zeigt. Dieser feste Körper wird gut mit Wasser vom überschüssigen Anilin befreit und hierauf mit verdünntem, wässerigem Ammoniak ausgekocht. Es resultirt dabei eine je nach der Quantität des darin gelösten Körpers bisweilen heller, bisweilen dunkler braungelb gefärbte Flüssigkeit, deren Eigenschaften weiter unten näher beschrieben werden sollen.

Den festen, körnigen Rückstand zieht man hierauf noch mit heissem Wasser aus, lässt ihn gut auf der Luftpumpe absaugen und behandelt ihn dann mit heissem Alkohol, wobei ein grosser Theil des Körpers gelöst wird, ein anderer, schwerer löslich, zurückbleibt.

Das alkoholische, rothviolette Filtrat gibt, zumal beim Eindampfen, den widerlichen Geruch nach Cyanphenyl zu erkennen; es hinterlässt beim Verdunsten einen harzigen Rückstand.

Der in Alkohol schwerer lösliche Theil wurde aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisirt; es scheiden sich feine Nadeln oder zu Blättchen vereinigte Nadeln aus, die in der Mutterlauge prachtvollen Cantharidenschimmer zeigen; getrocknet erscheinen sie von rothgelber oder bronzefarbiger Oberfläche und lebhaftem Perlmutterglanz; zerrieben geben sie ein hell zinnoberrothes Pulver.

Trotz des schönen Aussehens waren die Krystalle, wie die Analysen ergaben, keineswegs rein; erst nach 4—6 maligem Umkrystallisiren gelang es, übereinstimmende Zahlen aus getrennt dargestellten Portionen und verschiedenen Krystallisationen zu erhalten.

1. Rohprodukt (beim Eingiessen der violetten Flüssigkeit in Wasser sich bildend) nicht mit Ammoniak und Wasser ausgekocht. Nach 6 maligem Umkrystallisiren und Trocknen bei 120-135° hatte es seinen Schmelzpunkt bei 179° (Krystalle : Nadeln). Eine Analyse gab die Zahlen:

0,1805 gr. Substanz — 0,5357 gr. CO_2 — 0,0826 gr. H_2O
0,3040 gr. Substanz — 20,5 Cc Stickstoffgas
bei 7°,6 und 748 Mm. Barometerstand.

C	80,88 %
H	5,08
N	8,02
O	—

2. Rohprodukt mit Ammoniak, aber nicht mit Wasser ausgekocht; es hatte nach 5 maligem Umkrystallisiren seinen Schmelzpunkt bei 179° (Krystalle: feine Nadeln, die meistens zu kleinen Blättchen vereinigt waren). Die Analyse der bei 120—125° getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

0,1804 gr. Substanz — 0,5394 gr. CO_2 — 0,0839 gr. H_2O

C	81,49 %
H	5,17
N	—
O	—

3. Rohprodukt mit Ammoniak und mit Wasser ausgekocht. Es hatte nach der 4ten und 5ten Krystallisation seinen Schmelzpunkt bei 180-181° (Krystalle : feine Nadeln).

Die Analyse der bei 120-125° getrockneten Substanz beider Krystallisationen führte zu folgenden Zahlen:

IV. Krystallisation:

0,1990 gr. Substanz — 0,5944 gr. CO_2 — 0,0953 gr. H_2O

V. Krystallisation:

0,1991 gr. Substanz — 0,5946 gr. CO_2 — 0,0892 gr. H_2O

0,3605 gr. Substanz — 26 Cc Stickstoffgas bei 20°,5 und 754,4 Barometerstand.

	IV.	V.
C	81,47	81,48 %
H	5,32	4,98
N	—	8,16
O	—	—

Die angeführten Analysen weissen auf die Formel:

$$C_{22}\ H_{16}\ N_2\ O$$

hin, welche verlangt:

C	81,48 %
H	4,94
N	8,64
O	—

Dieser Körper würde durch Vereinigung von 1 Mol. Nitrosonaphtol mit 2 Mol. Anilin unter Abspaltung von 1 NH_3 und 1 H_2O entstanden sein, nach der Gleichung:

$$2\ (C_6\ H_5\ NH_2) + C_{10}\ H_6\ (NO)\ HO = C_{22}\ H_{16}\ N_2\ O + NH_3 + H_2\ O.$$

Eine Reaktion, die über die Constitution dieses Körpers Aufschluss geben könnte, ist bis jetzt nicht beobachtet worden. Weder bei der Reduktion, noch bei der Oxydation konnte ein wohlcharakterisirtes Produkt erhalten werden. Eine violette

Lösung des Körpers in Salzsäure wird zwar durch Kochen mit Zinn entfärbt, aber aus der reducirten Lösung liess sich ein krystallisirender Körper nicht isoliren.

Durch Erhitzen mit conc. Salpetersäure findet keine Zerlegung des Körpers statt; die anfangs violette Lösung behält ihre Farbe bei. Erst durch Kochen mit rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure findet eine Ueberführung der violetten Farbe in Gelbroth statt. Durch Eingiessen der Lösung in kaltes Wasser scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, der nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Aus diesem Verhalten gegen Säuren geht hervor, dass der Körper ziemlich beständig ist. Er löst sich in conc. Schwefelsäure, Eisessig, Salpetersäure ziemlich leicht, in Salzsäure schwerer mit violetter Farbe auf. Aus conc. Lösung wird er durch Wasser wieder abgeschieden, aus allen diesen Lösungen aber durch Ammoniak als orangefarbiger Niederschlag gefällt. Er hat also die Natur einer schwachen Base. Durch Kochen mit conc. Schwefelsäure färbt sich die Lösung schmutzig grün, es findet dabei eine Zersetzung statt.

Die Beständigkeit des Körpers tritt auch höhern Temperaturen gegenüber hervor. Er schmilzt und erstarrt wieder krystallinisch; das erhitzte Produkt hatte den Schmelzpunkt des ursprünglichen Körpers; er ist theilweise sublimirbar. Bei höherer Temperatur tritt unter Entwicklung röthlich gefärbter Dämpfe Zersetzung ein. Die Dämpfe lassen wieder deutlich neben anderen den Geruch von Cyanphenyl erkennen.

Er ist leicht löslich mit rother Farbe in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton; schwerer in Aether; wenig löslich in Holzgeist, Alkohol und Petroleum.

Die oben erwähnte braungelbe, ammoniakalische Flüssigkeit, die als Filtrat beim Auskochen des Rohproduktes mit verdünntem Ammoniak erhalten wird, gab mit verdünnten Säuren versetzt einen weisslichen Niederschlag. Derselbe ist in Alkohol leicht, in Benzol schwer löslich und krystallisirt

aus einer Mischung von beiden in grün bis braun gefärbten Nadeln, die unter Zersetzung schmelzen. Da dieser Körper nur in sehr kleiner Menge und bisweilen auch gar nicht erhalten wurde, so war eine nähere Untersuchung desselben nicht möglich.

Hr. Kimich, der im hiesigen Laboratorium das Verhalten von Nitrosophenol gegen aromatische Basen näher untersucht, erhielt aus dieser ammoniakalischen Flüssigkeit durch Ausfällen mit Säuren Phenol-Diazobenzol. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich beim Nitrosonaphtol ein ähnlicher Körper bildet.

Jedenfalls beweist die Entstehung dieser verschiedenartigen Produkte, dass bei der Einwirkung von Nitrosonaphtol auf essigsaures Anilin eine sehr complicirte Zersetzung stattfindet und dass daher auf die Constitution des Körpers $C_{22} H_{16} N_2O$ mit Sicherheit nicht wohl ein Schluss gemacht werden kann, so lange es nicht gelingt, eine Spaltung desselben in bekannte Verbindungen zu bewirken.

Nitrosonaphtol und essigsaures Toluidin.

Verwendet man statt Anilin festes Toluidin, so verläuft die Reaction unter denselben Bedingungen, mit Ausnahme eines kaum bemerkbaren Unterschiedes in den Farbennuancen, der vorhergehenden ganz analog.

Durch Auskochen des Rohproduktes mit wässerigem Ammoniak resultirt ebenfalls ein braungelb gefärbtes Filtrat, welches auf Zusatz von Säuren einen gelblich weissen Niederschlag absetzt. In Benzol ist derselbe schwer, in Alkohol leicht löslich; aus einer Mischung von beiden krystallisirt er in braunen Nadeln. Die Menge dieses Körpers war ebenfalls zu einer nähern Untersuchung zu gering.

Das Hauptprodukt wurde wie oben aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Es bildet kleine, braunrothe, glasglänzende, octaëdrische Krystalle, die bei

120-125° getrocknet nach 5 und 6 maligem Umkrystallisiren, ihren Schmelzpunkt bei 177° hatten.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

V. Krystallisation:

0,2040 gr. Substanz — 0,6068 gr. CO_2 — 0,0993 gr. H_2o

VI. Krystallisation:

0,1972 gr. Substanz — 0,5890 gr. C_2O — 0,0947 gr. H_2o
0,4455 gr. » — 31,5 Cc Stickstoffgas bei 20° und 751,5 Barometerstand.

	V.	VI.
C	81,56	81,46 %
H	5,41	5,34
N	—	7,99
O	—	—

Diesen Zahlen würde ein Körper von der Formel $C_{24}\ H_{20}\ N_2O$ entsprechen. Derselbe könnte entsprechend dem Anilinkörper aus 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Nitrosonaphtol unter Abspaltung von 1 NH_3 und 1 H_2O entstanden gedacht werden, nach der Gleichung:

$$2\ (C_6\ H_4.\ NH_2.\ CH_3) + C_{10}\ H_6.\ NO.\ HO. = C_{24}\ H_{20}\ N_2O + NH_3 + H_2O.$$

Die Formel verlangt:

C	81,82 %
H	5,68
N	7,96
O	—

Der Toluidinkörper zeigt fast ganz dasselbe Verhalten wie der Anilinkörper; er unterscheidet sich dadurch, dass er nicht wie dieser mit blauvioletter, sondern mit braun-carminrother Farbe in conc. Schwefelsäure löslich ist. In den übri-

gen Säuren löst er sich mit violetter Farbe; die Löslichkeitsverhältnisse sind von denen des Anilinkörpers nicht merklich verschieden.

Durch rauchende Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure findet ebenfalls unter Umwandlung der violetten Farbe in Gelbroth eine Zersetzung statt. Wasser bewirkt in der Lösung einen gelbrothen Niederschlag. Im Uebrigen ist der Körper leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol; schwerer in Holzgeist, Alkohol, Petroleum; der Farbenton der Lösungen ist wenig dunkler, als beim Anilinkörper.

Der gütigen Mittheilung des Herrn Dr. A r z r u n i verdanke ich über diesen Körper Folgendes:

«Krystallsystem: triklinisch. Kleine, schön glänzende, schwarze Krystalle, die im durchfallenden Lichte dunkelkirschroth erscheinen.

«Vorkommende Flächen:

$c = oP$; $b = \infty P \breve{\infty}$; $a = \infty P \bar{\infty}$; $d = {}_{1}P_{|} \infty$; $p = {}_{1}P \breve{2}$. Davon ist am meisten $\infty P \breve{\infty}$ entwickelt, und die Krystalle sind lang nach der Vertikalaxe. Die Flächen $oP = c$, ${}_{1}P_{|} \bar{\infty} = d$ und $\infty P \bar{\infty} = a$ treten nur als schmale Begrenzungen von $\infty P \breve{\infty} = b$ auf; die Flächen $p = {}_{1}P2$ sind bloss an einem Krystall beobachtet worden und dieselben waren so klein, dass sie nur Schimmermessungen möglich machten.

«Die Messungen an verschiedenen Krystallen ergaben folgende Winkelwerthe:

	Gemessen.	Berechnet.
* b : a =	89° 42′	—
* b : c =	88 36	—
c : d =	114 45	144°55′
* a : c =	117 20	—
a : d =	127 35	127 45
b : d =	89 9	89 47
* p : b =	122 28	—
* p : a =	96 21	—
p : c =	132 38	132 53

«Aus den mit * bezeichneten Werthen ergibt sich das Axenverhältniss:

a : b : c (Brachydiagonale : Makrodiagonale : Vertikalaxe)
= 0,58063 : 1 : 0,66598

und die Neigung der Axen zu einander:

α = 88°34′
β = 117 20
γ = 90 24 »

Nitrosonaphtol und essigs. Naphtylamin.

Naphtylamin und Nitrosonaphtol in Eisessig gelöst geben bei halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade gleichfalls die beim Anilin beschriebenen Farbenerscheinungen. Die violette Flüssigkeit schied beim Versetzen mit kaltem Wasser ebenfalls ein dunkelrothes, festes Produkt ab, das sich wie der Anilinkörper mit blauvioletter Farbe in conc. Schwefelsäure löste; allein ein krystallisirender Körper, von dem man vielleicht am ehesten einen Aufschluss über den Bau dieser eigenartigen Verbindungen hätte erwarten können, liess sich nicht isoliren.

Verhalten der Nitrosonaphtolderivate gegen essigs. Anilin.

Die beiden Methyl- und Aethyläther des Nitrosonaphtols zeigen gegen essigsaures Anilin beim Erwärmen ein dem Nitrosonaphtol ganz analoges Verhalten.

Der aus dem Methyläther resultirende Körper weicht in seinem Aussehen und seinen Eigenschaften so wenig von dem aus essigsaurem Anilin und Nitrosonaphtol dargestellten Körper ab, dass ich, obgleich die Schmelzpunkte beider um einige

Grade differiren, sie doch als identisch ansprechen zu dürfen glaube. Auch der oben beschriebene Benzoyl- und Bromkörper, sowie das weisse Nitrosonaphtol zeigen beim Erwärmen mit essigsaurem Anilin ähnliche Reaktionen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitrosonaphtol.

Wie gelegentlich der Beschreibung der Eigenschaften des Nitrosonaphtols erwähnt wurde, wirkt salpetrige Säure in wässeriger Lösung auf Nitrosonaphtol nicht ein. Der Versuch zur Constatirung dieser Thatsache wurde damals so angestellt, dass Nitrosonaphtolkalium in Wasser gelöst, der Lösung salpetrigsaures Kali hinzugefügt und das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde.

Eine andere Erscheinung beobachtet man, wenn man Nitrosonaphtol in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt. Beim Einleiten der letzteren färbt sich die Flüssigkeit wenig dunkler und nach 20 Minuten scheidet sich ein citronengelber Niederschlag ab, der aus mikroscopischen Nadeln besteht. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung kann man den Körper in Chloroform lösen und daraus mit Alkohol fällen oder man kann ihn aus einer Mischung von beiden umkrystallisiren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 192°; beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft er.

Ueber die Natur des Körpers kann ich aus Mangel an genügendem Material jetzt noch nichts Näheres bestimmen. Jedenfalls scheint er aber, wie man nach dem Verhalten des Nitrosophenols hätte erwarten können, nicht aus salpetersaurem Diazonaphtol zu bestehen. Indessen ist, da sich nebenbei noch andere Produkte bilden, die Ausbeute an diesem Körper sehr gering.

Binitronaphtol.

Lässt man nach dem Abfiltriren die ätherische Lösung verdunsten, so scheiden sich noch eine Menge nadelförmiger Krystalle aus, die bald an ihrer Löslichkeit in Alkalien als von dem erstern Körper verschieden erkannt wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Chloroform wurden lange gelbrothe Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 138° lag; auch das sonstige Verhalten der Krystalle zeigte, dass dieselben aus Binitronaphtol bestanden.

Ausser diesen beiden wurde noch in sehr kleiner Menge ein dritter Körper wahrgenommen, der, wie Bleiglätte gefärbt, sich durch seine Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln auszeichnet.

Nitrosonaphtol aus β Naphtol[1].

Da im Allgemeinen die Nitrirung des β Naphtols noch mit mehr Schwierigkeiten verbunden ist, als die des α Naphtols, so war es von Interesse zu untersuchen, ob die Einführung der Nitrosogruppe überhaupt nicht oder doch nur schwieriger von Statten gehen würde, als es beim α Naphtol der Fall ist.

Der Versuch gab ein überaus günstiges Resultat, indem mit derselben Leichtigkeit wie beim α Naphtol auch aus dem β Naphtol ein Nitrosoprodukt erhalten wurde.

Das β Naphtol wurde auf die bekannte Weise aus β Naphtalinsulfosäure durch Schmelzen mit Kali dargestellt. Es hatte seinen Schmelzpunkt bei 122-123°.

Die Darstellung des β Nitrosonaphtols wurde auf dieselbe Weise wie beim α Naphtol bewerkstelligt.

[1] Herrn Unger, der mich bei der Darstellung dieses Körpers bereitwilligst unterstützte, spreche ich hiermit meinen Dank aus.

Die Reaktion verlief unter ganz denselben Erscheinungen, nur dass hier ein bei weitem schöner grün gefärbter Niederschlag sich bildete, der aus deutlich sichtbaren, feinen Nadeln bestand. Eine Reinigung des Niederschlages auf demselben Wege wie beim α Nitrosonaphtol konnte hier nicht erzielt werden. Der Versuch, den Körper durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen, schlug fehl, indem wohl Krystalle sich ausschieden, diese aber nicht wesentlich reiner waren, als der Niederschlag selbst; auch blieb das von den Krystallen ablaufende Filtrat stets getrübt. Es musste daher ein anderes Lösungsmittel gesucht werden, welches im Stande wäre, den Körper von den anhaftenden Verunreinigungen zu trennen. Ligroin übertraf in dieser Hinsicht alle Erwartungen.

Wurde der gut getrocknete Niederschlag öfters mit Ligroin ausgekocht, so blieb schliesslich noch ein schwarzer Rückstand und aus der Lösung schieden sich beim Verdunsten nadelförmige Krystalle aus, die aus fast vollständig reinem Nitrosonaphtol bestanden. Zur weiteren Reinigung löst man den Körper am besten in wenig heissem Benzol, filtrirt ab und versetzt das Filtrat mit Ligroin, wobei derselbe in kleinen Krystallen ausfällt.

Will man grössere Krystalle ziehen, so löst man am besten in einer Mischung von Benzol und Ligroin, woraus man beim Verdunsten kurze, dicke, an beiden Enden zugespitzte Prismen erhält, die dunkelbraune Oberflächenfarbe und starken Glasglanz besitzen; dünnere Krystalle erscheinen von rother Farbe, zerrieben geben sie ein rothgelbes Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 110° liegt.

Das β Nitrosonaphtol hat die Eigenschaft, sich nicht wie das α Nitrosonaphtol beim Erhitzen unter seinem Schmelzpunkt zu zersetzen und in Folge dessen sich schwarz zu färben.

Eine Analyse des Körpers ergab folgendes Resultat:

0,2108 gr. Substanz — 0,5362 gr. CO_2 — 0,0750 gr. H_2O
0,3352 gr. Substanz — 24, 5 Cc. Stickstoffgas bei 20°,5 und 749,3 Barometerstand.

	Gefunden.	Berechnet.
C	69,37	69,36 %
H	3,95	4,05
N	8,22	8,09
O	—	—

Die Vermuthung, möglicherweise auch hier einige isomere Körper anzutreffen, hat sich als falsch erwiesen.

Das β Nitrosonaphtol ist leicht mit rothgelber Farbe löslich in Holzgeist, Alkohol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig. In Alkalien löst es sich mit dunkel grüner Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren als gelbrother Niederschlag gefällt. In Wasser ist es schwer löslich, es krystallisirt daraus in grüngelben Nadeln, die einen Stich ins Rothe zeigen. In conc. Schwefelsäure ist es mit tiefrother Farbe löslich; es wird daraus durch Wasser unverändert wieder abgeschieden.

Herr Dr. Arzruni theilte mir über diesen Körper Folgendes mit:

«Krystallsystem: Monoklinisch. Die Krystalle, bestehend aus einer Pyramide (Hemipyramide) und einem Prisma, haben stark gerundete Flächen, die desswegen auch bloss annähernde Messungen gestatteten.

P (Hemipyramide): P = 107°50′ (vorn);
P : ∞ P (hintere Prismenfläche) = 79° 45′,
∞ P : ∞ P = 98° (vorn).

«Die Krystalle sind fast undurchsichtig schwarz, nur an den Kanten schwach dunkelroth durchscheinend.»

Fassen wir die Resultate vorstehender Abhandlung nochmals kurz zusammen und stellen sie denen, welche die Untersuchung des Nitrosophenols[1] ergeben hat, vergleichend gegenüber, so dürfte namentlich Folgendes eine besondere Berücksichtigung verdienen:

Nitrosophenol und Nitrosonaphtol erweisen sich in alkalischer Lösung ungleich beständiger, als in saurer.

Durch Oxydation werden die Nitrosogruppen in die Nitrogruppen übergeführt. Es bilden sich durch Salpetersäure: Isonitrophenol und Binitronaphtol, durch Ferridcyankalium: Isonitrophenol und Mononitronaphtol.

Durch Reduktion bilden sich Amidophenole, und obgleich ein Amidonaphtol nicht beobachtet wurde, so ist es doch wahrscheinlich, dass in dieser Beziehung Nitrosonaphtol mit Nitrosophenol übereinstimmendes Verhalten zeigt.

Das Verhalten gegen essigsaures Anilin ist bei beiden ähnlich.

Alkoholische Salzsäure bewirkt beim Nitrosonaphtol nicht die Bildung einer ähnlichen Base, wie beim Nitrosophenol.

Das Nitrosonaphtol erweist sich dem Nitrosophenol gegenüber als ein Körper von weitaus grösserer Beständigkeit, im Allgemeinen lassen aber beide in ihren Reaktionen ein gleiches Verhalten erkennen.

[1] A. Bæyer u. H. Caro, Bericht. d. d. chem. Gesells., VII, 809, 963. — E. ter Meer, Bericht d. d. chem. Gesells. VIII, 622. — C. Jäger, Bericht d. d. chem. Gesells., VIII, 894.